Revista CIENCIA **Vol. 20, 1, 1-11 (2018)**

FRACTIONATION OF Fe BY PARTICLE SIZE IN SOILS AND SEDIMENTS OF THREE RÍAS DE GALICIA (NW -ESPAÑA)

P. Guevara-García [1,2], X.L. Otero [1], D. Bolaños [2]

[1] Dep. Edafología y Química Agrícola. Facultad de Biología. Universidad de Santiago de Compostela, Campus Sur. 15782, España. xl.otero@usc.es paulinavaleria.guevara@rai.usc.es
[2] Dep. Ciencias de la Tierra y la Construcción. Universidad de las Fuerzas Armadas-ESPE, Sangolqui-Ecuador. Grupo de Investigación de Contaminación Ambiental GICA pvguevara@espe.edu.ec, drbolanios@espe.edu.ec

Received: August 2017. Accepted: December 2017

ABSTRACT

The Rías de Galicia are exclusive coastal systems of the NW of the Iberian Peninsula with high content in organic matter. The most relevant process in its sediments is the sulfate reduction, which has in the pyrite (FeS2) the thermodynamically more stable end product, which makes it the sink of many toxic elements, associating it with samples smaller than 63 μm of particle size. In this article, the DOP was determined in different particle sizes (coarse sand, fine sand, silt and clay), sediments of three Rías de Galicia (Ortigueira, Pontevedra and Vigo). Where the sand fraction obtained up to 30.46% Fe-Tr (total reactive iron). The analyzed sediments of the Rías de Vigo and Ortigueira presented a DOP between 42% and 75% that classified them as sub-oxic and anoxic environments, the Ria de Pontevedra sediment had a DOP <42% being an oxic environment. The slime fraction had the highest DOP followed by the fraction clay and sand, possibly due to the size of the raspberry pyrite found, which are in the range of 8 to 20 μm.

Keywords: Pyrite, DOP, Fe-Tr. Sand.

Fraccionamiento del Fe por tamaño de partícula en suelos y sedimentos de tres Rías de Galicia (NO –España)

RESUMEN

Las Rías de Galicia son sistemas costeros exclusivos del NW de la Península Ibérica con elevado contenido en materia orgánica. El proceso más relevante en sus sedimentos es la sulfato reducción, que tiene en la pirita (FeS_2) el producto final termodinámicamente más estable, lo que la convierte en el sumidero de muchos elementos tóxicos, asociándola a muestras menores a 63 μm de tamaño de partícula. En este artículo se determinó el DOP (grado de piritización) en diferentes tamaños de partícula (arena gruesa, arena fina, limo y arcilla), de sedimentos de tres Rías de Galicia (Ortigueira, Pontevedra y Vigo). Donde la fracción arena obtuvo hasta 30.46% de Fe-Tr (Hierro total reactivo). Los sedimentos analizados de las Rias de Vigo y Ortigueira presentaron un DOP entre 42%-75% que los clasifican como ambientes sub-oxicos y anóxicos, el sedimento de la Ria de

Pontevedra tubo un DOP < 42% siendo un ambiente oxíco. La fracción limo presento el mayor DOP seguido de la fracción arcilla y arena, posiblemente debido al tamaño de las piritas framboidales encontradas, que están en rango de 8 a 20 µm.

Palabras Claves: Pirita, DOP, Fe-Tr, arena.

1. INTRODUCCIÓN

Las Rias son sistemas costeros característicos de la costa gallega (NW de la Península Ibérica), que corresponden a brazos de mar que penetran varios kilómetros tierra adentro. Las rías de Galicia se dividen en Rías Altas (Ría Ortigueira, entre otras) y Rías Baixas (Ría de Pontevedra y Ria de Vigo, entre otras). Su formación es compleja interviniendo aspectos estructurales del zócalo cristalino, como es el sistema de fracturas, en combinación con la presencia de materiales geológicos más alterables y el reordenamiento de la red fluvial finimesozoica (Pagés Valcarlos, 2000). Desde el punto de vista geomorfológico y ambiental, las Rías son medios de aguas someras (<50 m), de los que forman parte un número muy diverso de otros sistemas costeros como son ensenadas, estuarios, playas, bahías etc. Los medios intermareales como las marismas presentan una diversidad de ambientes geoquímicos debido a los diferentes tiempos de inundación por parte del frente de marea. Así, las condiciones redox pueden oscilar entre óxicas a fuertemente reducidas (León & Méndez, 2004) (Ferreira, Otero, Vidal-Torrado, & Macias, 2007) (Otero, Calvo de Anta, & Macías, 2008) en las marismas baja, que es la parte de la marisma que primero queda inundada durante la pleamar y la última en quedar descubierta durante la bajamar, el suelo muestra ya condiciones anóxicas en superficie; mientras que en la parte trasera de la marisma , la cual apenas es inundada durante las pleamares vivas, las condiciones son óxicas (Otero & Macías, 2001). En condiciones anóxicas el ion sulfato es reducido a sulfuro por la actividad microbiana generando piritas (FeS_2) framboidales y macro framboides de diferentes tamaños (1.5 µm - > 80 µm) (Borrego, Monterde, Morales, Carro, & López, 2003) y formas (euhedrales, framboidales) framboides.

Por otra parte, la pirita es un sumidero de elementos traza (Huerta-Díaz & Morse, 1992) de manera que el estudio de estas fracciones es fundamental para entender el ciclo de estos elementos en los medio intermareales (Otero & Macías, 2002) (Otero & Macías, 2001) (Pagés Valcarlos, 2000) . Sin embargo, la metodología usada para el estudio de suelos y sedimentos marinos por parte de sedimentólogos y ecólogos únicamente considera la fracción del sedimento menor a 63 µm, asumiendo que es la fracción reactiva del sedimento, despreciando prácticamente la totalidad de la fracción arena. Sin embargo, las piritas framboidales y los clusters que estas forman tienen en ocasiones tamaños muy superiores a las 63 µm lo que puede suponer que en ciertas circunstancias no se considera una parte significativa de metal asociado a la fracción pirítica (Otero, Huerta-Diaz., Peña, & Ferreira, 2013).

En este trabajo se estudió la piritización del Fe en 4 fracciones: arena gruesa, arena fina, limo y arcilla, con el fin de poner de manifestó la importancia de considerar la fracción arena en los estudios geoquímicos. Para ello se analizaron muestras de suelos y sedimentos de tres Rias de Galicia.

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

2.1 Área de estudio.

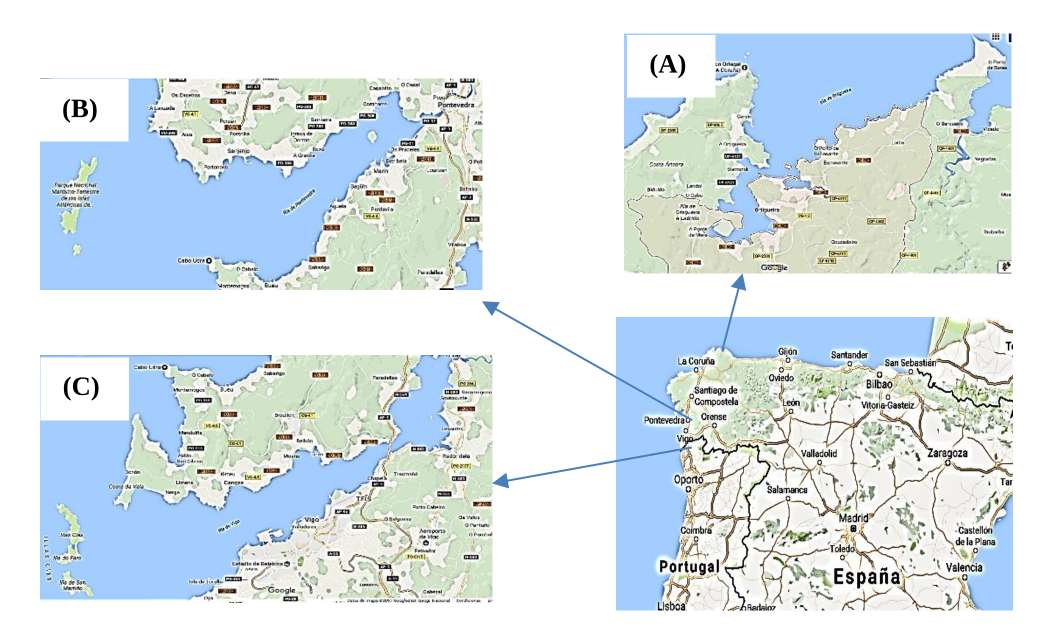


Figura 1 Área de estudio. Tres Rias de Galicia. A) Ria de Ortigueira. B) Ria de Pontevedra. C) Ria de Vigo (Ensenada San Simón).
Fuente: googleMaps2017.

Las Rias de Vigo, Pontevedra y Ortigueira (Figura 1) fueron estudiadas ya que sus suelos y sedimentos presentan una granulometría contrastada (Otero, Huerta-Diaz., Peña, & Ferreira, 2013), todas con fracciones arenosas, inundadas que generan condiciones adecuadas para la formación de pirita.

La Ria de Vigo tiene afectación antropogénica en sus sedimentos por la población aledaña y descargas industriales de la fabricación de vidrio y cerámica que son vertidos a la ensenada de San Simón con altos niveles de Pb, tienen una textura fina predominante.

La Ria de Ortigueira en la entrada de Esteiro tiene abundancia de sedimentos finos compuesto en su mayoría de rocas maficas y ultramaficas, ricas en níquel y cromo provenientes de una cantera de peridotita que deposita sus lodos en la entrada de Esteiro, pero con presencia de vegetación *Spartina maritima* indicador de ambientes suboxicos y *Zostera noltii*, que soporta niveles de contaminación, temperaturas y salinidad variada en sedimentos fangosos o de arena fina y tolera ambientes anóxicos. (REDIAM)

Los sedimentos de Pontevedra (entrada de Lourizán) tienen presencia de Hg proveniente de las descargas de la producción de pulpa y papel.

2.2 Métodos de análisis. Recolección de muestras.

Se colectaron 6 núcleos de sedimentos, en tubos de PVC de 11 cm de diámetro por 50 cm de largo, sellados y almacenados a 4°C. Luego se abrieron en el laboratorio y se los dividió en secciones de 5 cm, que fueron congeladas hasta su análisis a -25°C (Otero & Macías, 2002).

2.2 Análisis potenciométricos y granulometría.

El pH y Eh fueron medidos directamente en muestra húmeda por el método de electrodos con un pH-metro marca Crison 2001, calibrado con soluciones buffer de pH 4 - 7 y solución de verificación de 220 mV. La granulometría se realizó primero tamizando la muestra a 2mm y luego por tamizados húmedo (ASTM D422), separando la muestra en cuatro tamaños de partícula, > 0.100 mm arena gruesa, > 0.050 mm arena fina, 0.050 - 0.002 mm limo y < 0.002 mm arcilla.

2.3 Extracción secuencial en fracciones geoquímicas de hierro.

La extracción secuencial del hierro se realizó con el método propuesto por Tessier modificado por Ferreira (Ferreira, Otero, Vidal-Torrado, & Macias, 2007). La extracción se realiza en muestras frescas, extrayéndose las siguientes fracciones: Fe-**F1: Metal soluble e intercambiable**: extraído con 30 ml de solución MgCl2 1M con 30 min de agitación continua, Fe-**F2: Metal asociado a carbonatos**: extraído con 30 ml de NaOAc 1M a pH 5 y agitación continua de 5 horas, Fe-**F3: Metal asociado a la ferrihidrita:** extraído con 30 ml de hidroxilamina 0.04 M + HAc 25%(v/v) con agitación por 6 horas a 30 °C, Fe-**F4: Metal asociado a la lepidocrocita**: extraído con 30 ml de hidroxilamina 0.04 M + HAc 25%(v/v) con agitación por 6 horas a 96 °C, Fe-**F5: Metal asociado a oxido de Fe cristalino (goethita)**: extraído con 20 ml de solución de citrato de sodio 0.25M + bicarbonato de sodio 0.11 M y 3 g de ditionito de sodio, tras 30 min de agitación a 75°C, Fe-**F6: Metal asociado a la pirita:** extraído con HNO3 concentrado, tras 2 horas de agitación.

2.4 Hierro total reactivo. (Fe-Tr)

Se denominó a la sumatoria del contenido de hierro en cada una de las fracciones de la extracción secuencial, ecuación 1.

$$Fe-Tr = Fe-F1 + Fe-F2 + Fe-F3 + Fe-F4 + Fe-F5 + Fe-F6 \quad (1)$$

2.5 Grado de piritización.

El grado de piritización (DOP), se calculó en base a la ecuación 2 propuesta por Berner (1970) ((Berner, 1970), (León & Méndez, 2004))

DOP=(Fe-piritico)/(Fe-piritico+Fe-reactivo) x100 (2)

Donde el Fe- piritico corresponde al Fe-F6 y Fe-reactivo a las demás fracciones de la extracción secuencial Fe-F1 aFe-F4, excluyendo la fracción Fe-F5 que es el hierro asociado a la goethita por ser la forma cristalina más ordenada antes de la pirita. (Barba-Brioso, y otros, 2010)

2.6 Análisis por microscopia electrónica (SEM).

Se utilizó el equipo marca EVO LS15 con sonda de microanálisis acoplada (EDX).

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 *Granulometría de los sedimentos.*

Porcentaje de finos (limo + arcilla) fue de 56% para las muestras de la ría de Vigo, 38% para la ría de Pontevedra y 59-65% en superficie (0-5 cm) y 48-58% en la parte profunda (20-25cm) en la ría de Ortigueira (Figura 2).

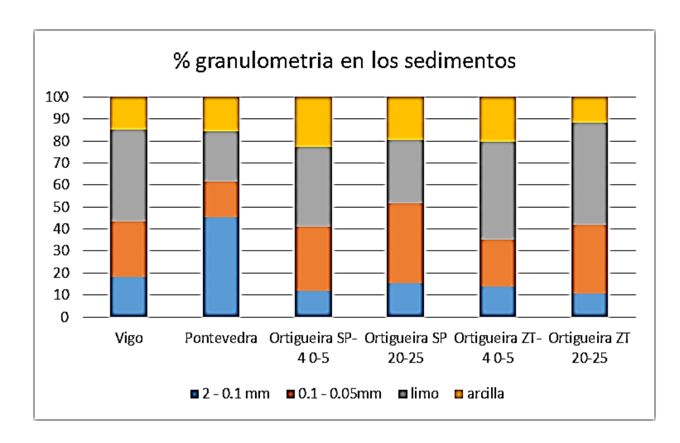


Figura 2 Granulometría de los sedimentos de las Rías de Vigo, Pontevedra y Ortigueira, con una distribucion casi del 50% entre finos(limo-arcilla) y gruesos (arena fina-gruesa).

Esto indica que los sedimentos de la Ria de Pontevedra muestran una textura arenosa, mientras que en las otras dos rías es limo-arcillosa. Estos resultados están de acuerdo con la naturaleza del entorno geológico y las energías mareales de cada una de las zonas de muestreo. Así, la zona muestreada en la Ría de Pontevedra corresponde con una elevada energía que favorece la salida de finos hacia el interior de la Ría, mientras que las zonas de las Rías de Vigo y Ortigueira corresponden a zonas protegidas de aguas tranquilas que permite la sedimentación de material fino (Otero, Huerta-Diaz., Peña, & Ferreira, 2013).

3.2 Contenido de hierro total reactivo (Fe-Tr) en diferentes tamaños de partícula.

El contenido de Fe-Tr de cada muestra se determinó con la Ec.1, teniendo el más alto valor en el sedimento de Ortigueira que van desde 61.61µmol/g en arena fina a 687.56 µmol/g en arcilla (Tabla 1), que puede deberse a la litología de Ortigueira dominada por rocas metabásicas (eclogitas, gneises, granulitas, anfibolitas) y ultrabásicas (serpentinitas, dunitas) (Otero & Macías, 2002), con elevada concentración de Fe pirítico. Para Vigo el Fe-Tr va desde 26.87 µmol/g en arena fina hasta 268.05 µmol/g en arcilla y Pontevedra la concentración de Fe-Tr

fue de 36.74 µmol/g en arena fina hasta 329.10 µmol/g en arcilla, estas bajas concentraciones pueden deberse a las rocas que forman sus sedimentos y suelos, principalmente granitoides inhomogéneos y metasedimentarios, (Pagés Valcarlos, 2000) y que tienen bajo contenido de Fe.

Además se encontró en el análisis que el contenido más alto de Fe-Tr en todas las muestras están en la fracción arcilla (figura 3B) del 63 al 32.7% de Fe-Tr entre los valores de 425.4 a 1142.4 µmol/g (tabla 1), pero el contenido de Fe-Tr en arena gruesa (>0.100 mm) está desde el 9.14 al 30.46% del contenido total en la muestra (figuras 3A), siendo un contenido apreciable del metal en fracciones que son descartadas en análisis rutinarios donde solo la fracción menor de 63µm es utilizada para análisis, en el caso de Pontevedra que es muestra arenosa el contenido de Fe-Tr en arena gruesa(>0.100 mm) es de 17.85% de Fe-Tr es alto al igual que para las muestras de Ortigueira profundas Spartina Maritima (SP) y Zostera Noltii (ZT) de 20-25 cm, cuyo valor oscila entre 347.96 a 155.43 µmol/g, respectivamente, valores que son del 32.78 al 13.98 % del valor presente de Fe-Tr en la muestra, pero no todo el Fe-Tr presente en la muestra está biodisponible por lo que para identificar la forma asociada a la que se encuentra, se realizó la extracción secuencial de Fe en cada tamaño de partícula.

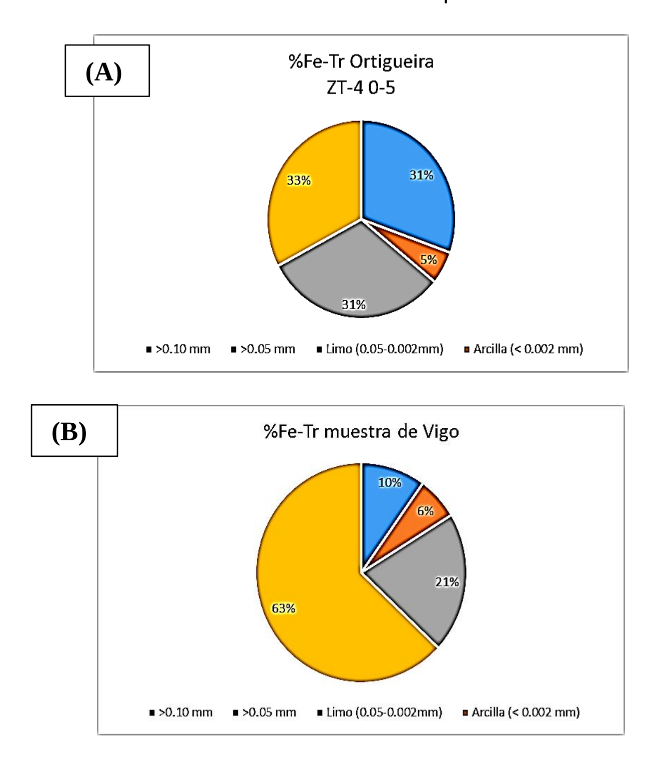


Figura 3 Contenido de Fe-total reactivo en los diferentes tamaños de partícula. 3A) Sedimento de la Ria Ortigueira Superficial con concentración alta de Fe-Tr en arena gruesa; 3B) Muestra de sedimento de Vigo con FeTr con predominio en Arcilla

3.3 Contenido de hierro en las fracciones geoquímicas según el tamaño de partícula.

La fracción Fe-F1 (Fe soluble e intercambiable) fue la minoritaria representando menos del 0.1% de total de hierro reactivo en todas las muestras, para todos los tamaños de partículas, valores ligeramente superiores se obtuvieron para la Fe-F2 (Fe asociado a carbonatos) alrededor de 1% para todas las muestras excepto en Pontevedra que se tubo 9.2% por el contenido de carbonatos en sus sedimentos (León & Méndez, 2004). Para los diferentes óxidos e hidróxidos de Fe (fracciones Fe-F3, Fe-F4 y Fe-F5) la ferrihidrita fue en general la forma dominante con 33.4% para Vigo y 39% en Pontevedra, mientras que lepidocrocita y goethita mostraron concentraciones similares bajas en todas las muestras. Mientras que en las muestras de Ortigueira su protagonismo fue el segundo en importancia.

La fracción F6 (pirítica) fue la forma dominante de Fe en todos las muestras, principalmente las de Ortigueira, con valores desde 21.7 a 301.1 µmol/g, en Vigo de 5.7 hasta 60.3 µmol/g, excepto para los sedimentos de las rias de Pontevedra, con valores que oscilaron entre 0.7 a 23.4 µmol/g (Tabla 1).

3.4 Por tamaño de partícula.

La fracción arcilla presentó los valores más elevados de Fe en todas las fracciones con valores que van desde 98.53 µmol/g en Vigo hasta 280.8 µmol/g en Ortigueira, seguida de la fracción limo desde 47.62 µmol/g en Vigo hasta 301.13 µmol/g en Ortigueira, sin embargo, la fracción arena gruesa mostro valores superiores a la arena fina y comparables al limo desde 16.7 µmol/g en Vigo hasta 280 µmol/g en Ortigueira.

Se destaca en Pontevedra la fracción limo que presentó la concentración más alta de Fe-pirítico, y no la fracción arcilla (<2µm) como es el criterio general, esto se debe a que el tamaño de las piritas de forma de framboides y clusters que fueron analizadas por microscopia electrónica (SEM) en este caso alcanzaron tamaños de hasta 20 µm (Figura 4), lo que demuestra que la fracción rica en pirita es la fracción limo y no arcilla, en las muestras analizadas.

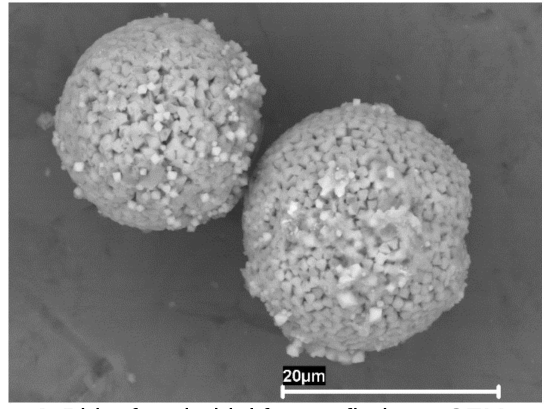


Figura 4. Pirita framboidal fotografiada en SEM.

Tabla 1 Extracción secuencian de Fe en cuatro tamaños de partícula de seis **sedimentos**

Muestra	Partícula	Fe-F1 µmol/g	Fe-F2 µmol/g	Fe-F3 µmol/g	Fe-F4 µmol/g	Fe-F5 µmol/g	Fe-F6 pirita µmol/g	Fe-Tr µmol/g	% Fe-Tr
Vigo	>0.10 mm	0.06	0.61	13.90	6.03	4.89	16.70	42.19	9.92
	>0.05 mm	0.07	0.62	8.16	5.61	6.68	5.71	26.87	6.31
	Limo (0.05-0.002mm)	0.04	0.36	21.57	5.00	13.76	47.62	88.34	20.76
	Arcilla (< 0.002mm)	0.17	8.14	98.53	42.49	58.46	60.26	268.05	63.00
Pontevedra	>0.10 mm	0.09	17.38	53.08	21.06	29.39	4.00	124.91	17.85
	>0.05 mm	0.03	3.39	13.49	7.07	12.06	0.72	36.74	5.25
	Limo (0.05-0.002mm)	0.06	11.41	76.35	29.38	68.63	23.41	209.18	29.89
	Arcilla (< 0.002mm)	0.57	32.37	130.10	49.50	114.94	1.62	329.10	47.02
Ortigueira SP-4 0-5	>0.10 mm	0.24	0.77	45.27	19.69	53.20	58.34	177.52	15.61
	>0.05 mm	0.08	0.32	21.79	18.26	24.21	6.09	70.75	6.22
	Limo (0.05-0.002mm)	0.03	0.39	33.76	30.51	46.91	89.49	201.09	17.69
	Arcilla (< 0.002mm)	0.30	1.60	200.06	121.31	121.31	242.98	687.56	60.48
Ortigueira SP 20-25	>0.10 mm	0.13	0.13	27.89	25.04	14.79	279.98	347.96	30.46
	>0.05 mm	0.03	0.31	15.31	15.46	8.79	21.73	61.61	5.39
	Limo (0.05-0.002mm)	0.03	0.26	25.60	23.24	14.59	294.69	358.39	31.37
	Arcilla (< 0.002mm)	0.08	0.43	50.68	42.91	56.67	223.77	374.47	32.78
Ortigueira ZT-4 0-5	>0.10 mm	0.02	3.25	22.76	14.54	14.47	41.79	96.83	9.14
	>0.05 mm	0.02	3.65	23.65	17.91	14.64	27.73	87.60	8.27
	Limo (0.05-0.002mm)	0.04	3.29	43.05	31.74	44.70	176.07	298.89	28.22
	Arcilla (< 0.002mm)	0.09	7.37	112.77	56.17	118.77	280.84	576.01	54.38
Ortigueira ZT 20-25	>0.10 mm	0.05	0.25	19.83	20.33	12.72	102.30	155.43	13.98
	>0.05 mm	0.03	0.26	13.83	17.69	6.44	36.42	74.64	6.71
	Limo (0.05-0.002mm)	0.04	0.73	31.38	25.87	10.40	301.13	369.50	20.76
	Arcilla (< 0.002mm)	0.07	2.72	44.94	44.94	226.95	192.91	512.46	46.08

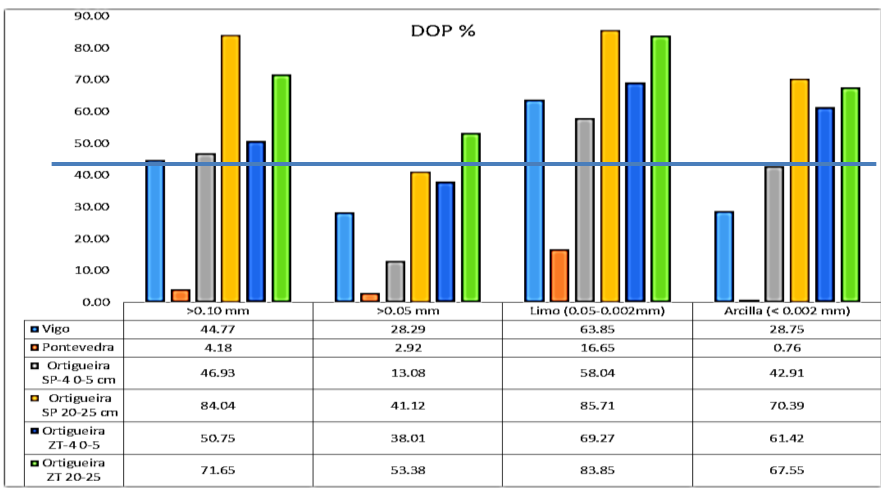
La arena gruesa presento concentraciones representativas de hierro pirítico desde 16.7 µmol/g en Vigo a 280 µmol/g en Ortigueira, concentración que en muchos estudios es eliminada de los análisis en sedimentos por ser fracción mayor a 63µm, pero que representa un contenido apreciable y que requiere de más estudio para identificar su formación, en especial por el contenido de hierro piritico en ambientes reductores como son los sedimentos analizados de Ortigueira.

3.5 Grado de piritización

El DOP además de identificar los ambientes sedimentarios como oxicos o de oxidaciones aerobicas con DOP< 42% hasta euxinico con DOP> 75% (León & Méndez, 2004) con ambiente restringido de oxígeno, donde las reacciones son de reducción, nos permitió relacionar las formas presentes del hierro.

Un DOP < 42% indica que las formas dominante del Fe son los oxihidroxidos de Fe como ferrihidrita y lepidocrocita, fracciones de extracción Fe-F3 y Fe-F4, y un DOP > 42% indica que la forma dominante es el Fe-pirítico fracción de extracción Fe-F6, característica de ambientes sedimentarios reductores, como es el caso de la mayoría de las muestras analizadas (figura 5), en Vigo el DOP oscilo entre 44.77% en arena gruesa a 63.85 % en limo y para la totalidad de las muestras de Ortigueira que van desde 42.91% en arcilla hasta 83.85 % en limo, exceptuando las muestras de Pontevedra que dieron DOP< 42%, donde la presencia de oxihidroxidos de Fe son mayores por la característica arenosa de los sedimentos que permiten reacciones de oxidación, y no se genera ambientes reductores evidenciados por el contenido de pirita.

En la muestra analizadas de los sedimentos de Ortigueira el ambiente es reductor por lo que la formación de pirita es el resultado de que los sedimentos permanezcan inundados la mayor parte del tiempo (Otero & Macías, 2002) sin movimientos que permitan intercambio de oxígeno.



	>0.10 mm	>0.05 mm	Limo (0.05-0.002mm)	Arcilla (< 0.002 mm)
Vigo	44.77	28.29	63.85	28.75
Pontevedra	4.18	2.92	16.65	0.76
Ortigueira SP-4 0-5 cm	46.93	13.08	58.04	42.91
Ortigueira SP 20-25 cm	84.04	41.12	85.71	70.39
Ortigueira ZT-4 0-5	50.75	38.01	69.27	61.42
Ortigueira ZT 20-25	71.65	53.38	83.85	67.55

Figura 5 Grado de piritización (DOP) de los sedimentos de Vigo, Pontevedra y Ortigueira.

Al comparar el DOP de cada fracción dentro de la misma zona, los valores más elevados correspondieron a la fracción limo (Figura 5) y no a la arcilla, lo cual

está de acuerdo al hecho de que la mayor parte de las piritas framboidales presenten un tamaño de partícula que corresponde con la fracción limo. Otro aspecto relevante es el elevado porcentaje de piritización obtenido para la fracción arena, y en especial para la arena gruesa. Lo que indica que esta fracción es reactiva y no debería desecharse en los estudios geoquímicos de medios sedimentarios marinos.

4. CONCLUSIONES

La fracción arena se muestra como una fracción relevante en este estudio con un 30.46% de Fe-Tr.

Los sedimentos de las Rias de Vigo y Pontevedra presentaron un predominio de la fracción gruesa (44 a 62%), mientras que en la muestra de la Ria de Ortigueira predomino las fracciones más finas (limo y arcilla, de 49 a 68%)

El contenido de hierro piritico en la fracción limo es elevando debido a que el tamaño de las piritas framboidales encontradas están en valores de 8 a 20 µm, dando un claro dominio de la fracción de Fe piritico en limo.

Los sedimentos analizados de las Rias de Vigo y Ortigueira presentaron un DOP entre 42%-75% que los clasifican como ambientes sub-oxicos y anóxicos rico en Fe-piritico, mientras que el sedimento analizados de la Ria de Pontevedra tubo un DOP < 42% que lo clasifica como ambiente oxíco, con predominio de oxihidroxidos de Fe.

BIBLIOGRAFÍA

1. Barba-Brioso, C., Otero, X. L., Fernández-Caliani, J. C., Delgado, J., Macías, F., & Galán, E. (2010). "Fraccionamiento de Fe y metales pesados en un depósito incontrolado de residuos mineros del paraje natural Estero Domingo Rubio (Huelva)". *Geogaseta* ***48*****,** 103-106. Obtenido de http://www.sociedadgeologica.es/archivos/geogacetas/geo48/art26.pdf
2. Berner, R. (1970). "Sedimentary pyrite formation". *American Journal of Science* ***268*****,** 1-23.
   Obtenido de http://www.ajsonline.org/content/268/1/1.short
3. Borrego, J., Monterde, J., Morales, J., Carro, B., & López, N. (2003). "Morfología de la pirita diogenética en sedimentos recientes del estuario del Río Odiel (SO de España)". *Geogaceta*, 99-101.
4. Ferreira, T., Otero, X. L., Vidal-Torrado, P., & Macias, F. (2007). "Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biochemistry in mangrove substrate". *Geoderma 1****42***, 36-46.
5. Huerta-Díaz, M., & Morse, J. (1992). "Piritization of trace metals in anoxic marine sediments". *Geochim Cosmochim Acta* ***56***, 2681-2702.
6. León, I., & Méndez, G. R. (2004). "Fases geoquímicas del Fe y grado de piritización en sedimentos de la Ría de Pontevedra (NO de España)": Implicaciones del cultivo del mejillón en bateas. *Ciencias Marinas, vol.* ***30****, núm. 4,*, 585–602.
7. Otero, X. L., & Macías, F. (2001). "Caracterización y Clasificación de Suelos de las Marismas de la Ría de Ortigueira en Relación con su posición

fisiográfica y vegetación (Galicia-NO de la Península Ibérica)". *Edafología Vol.* ***8 (3)***, 37-61.

8. Otero, X. L., & Macías, F. (2002). "Fraccionamiento de Fe en Fluvisoles de las marismas de la Ria de Ortigueira (Galicia)". *Edafología, Vol.* ***9(3)***, 257-272.

9. Otero, X. L., & Macías, F. (2002). "Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils". *Biogeochemistry* ***61***, 247-268. Obtenido de http://download.springer.com/static/pdf/667/art%253A10.1023%252FA%253A1020230213864.pdf?originUrl=http%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10.1023%2FA%3A1020230213864&token2=exp=1478517078~acl=%2Fstatic%2Fpdf%2F667%2Fart%25253A10.1023%25252FA%25253A1020

10. Otero, X. L., Calvo de Anta, R., & Macías, F. (2008). "Iron geochemistry under mussel rafts in the Galician ria system (Galicia-NW Spain)". *Estuarine, Costal and Shelf Science*, 83-93.

11. Otero, X. L., Huerta-Diaz., Peña, d. l., & Ferreira, T. (2013). "Sand as a relevant fraction in geochemical studies in intertidal environments". *Environ Monit Assess 185*, 7945–7959. Obtenido de https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23525774

12. Pagés Valcarlos, J. (2000). "Origen y evolución geomorfológica de las Rías Atlánticas de Galicia". *Soc. Geol. España, 13 (3-4)*, 393-403. Obtenido de http://www.sociedadgeologica.es/archivos/REV/13(3-4)/Art01.pdf

13. REDIAM. (s.f.). *Zosteretum noltii Harmsen 1936.* Recuperado el 9 de 3 de 2017, de http://laboratoriorediam.cica.es/recursosVisor/pdfs/aplicacionVegetacion/COMU/44038.pdf